

BSUB 703-205-8000

3273-0182P

Iwahama et al.

Oct. 23, 2003

1062

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
Date of Application:

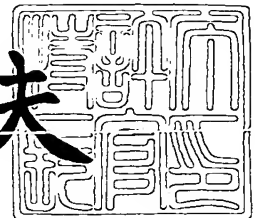
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 1 6 1 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 1 6 1 3]

出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 3 9 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02DC041

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 43/16

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1

 【氏名】 岩浜 隆裕

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市嵐山町 2 2 - 4

 【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

 【代表者】 小川 大介

【代理人】

 【識別番号】 100101362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 後藤 幸久

 【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053718

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

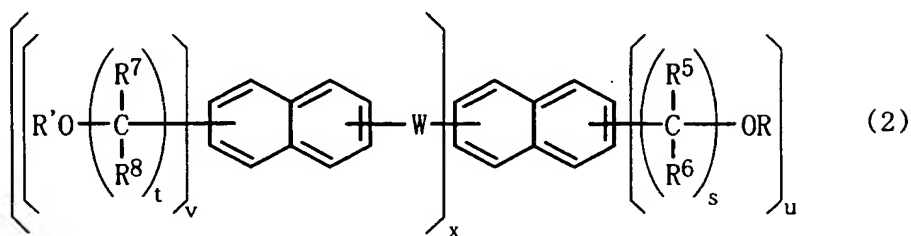
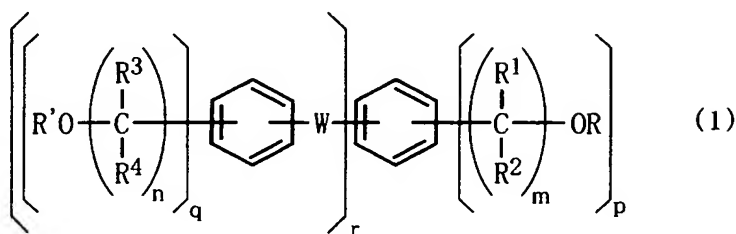
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族系ビニルエーテル化合物

【特許請求の範囲】

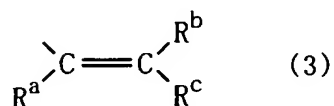
【請求項 1】 下記式 (1) 又は (2)

【化 1】



【式中、R、R' は、同一又は異なって、水素原子又は下記式 (3)

【化 2】



(式中、R^a、R^b、R^cは、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す)

で表される基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は異なって、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。Wは単結合又は連結基を示す。mは 0～4 の整数、nは 0～4 の整数、pは 1～6 の整数、qは 1～5 の整数、rは 0又は 1、sは 0～4 の整数、tは 0～4 の整数、uは 1～8 の整数、vは 1～7 の整数、xは 0又は 1を示す。式の中に示されるm個の基、n個の基、p個の基、q個の基、s個の基、t個の基、u個の基、v個の基

は、複数個の場合、それぞれ、同一であっても異なってもよい。式(2)に示されているナフタレン環の置換基は、ナフタレン環(橋頭部位を除く)を構成する8個の炭素原子の何れに結合していてもよい。式中に示されるベンゼン環、ナフタレン環は、式中に示されている置換基以外の置換基を有していてもよい。但し、式(1)においてp個のRのうち少なくとも1つは式(3)で表される基であり、式(2)においてu個のRのうち少なくとも1つは式(3)で表される基である。また、式(1)において、 $r=0$ で且つ $m=0$ の場合は、pは3~6の整数であり； $r=0$ 、 $m=1$ で且つ $p=1$ の場合は、 R^1 及び R^2 は何れも置換若しくは非置換の炭化水素基であり、Rにおける式(3)中の R^a は炭素数1~4のアルキル基であり； $r=0$ 、 $m=1$ で且つ $p=2$ の場合は、 R^1 、 R^2 、及びRにおける式(3)中の R^a のすべてが同時に水素原子であることはなく； $r=1$ で且つ $m=n=0$ の場合は、p及びqは2~5の整数である。式(2)において、 $x=0$ で且つ $s=0$ の場合は、uは2~8の整数である]で表される芳香族系ビニルエーテル化合物。

【請求項2】 式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=0$ 、 $p=3\sim6$ である請求項1記載の芳香族系ビニルエーテル化合物。

【請求項3】 式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=1$ であり、 R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、炭素数1~4のアルキル基、3~6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、Rにおける式(3)中の R^a が炭素数1~4のアルキル基である請求項1記載の芳香族系ビニルエーテル化合物。

【請求項4】 式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=2$ であり、且つ(i)それぞれ2個の R^1 及び R^2 のうち少なくとも1つが、炭素数1~4のアルキル基、3~6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であるか、又は(ii)2個のRにおける式(3)中の少なくとも1つの R^a が炭素数1~4のアルキル基である請求項1記載の芳香族系ビニルエーテル化合物。

【請求項5】 式(1)で表される化合物であって、(i) $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=3\sim6$ 、(ii) $r=0$ 、 $m=2\sim4$ 、又は(iii) $r=1$ であり、且つ R^1

、R²、R³、R⁴が、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、3～6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である請求項1記載の芳香族系ビニルエーテル化合物。

【請求項6】 式(2)で表される化合物であって、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸が、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、3～6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である請求項1記載の芳香族系ビニルエーテル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン重合用又は共重合用モノマー（カチオン重合用硬化剤）や、その他のポリマー原料、医薬品、農薬等の原料などとして有用な芳香族系ビニルエーテル化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、カチオン重合用又は共重合用モノマー（カチオン重合用硬化剤）としてエポキシ樹脂が用いられてきた。しかし、エポキシ樹脂をカチオン重合用硬化剤として得られるポリマーは密着性や耐熱性に優れるものの、エポキシ樹脂は一般にカチオン硬化性が悪く、また毒性が非常に高いという欠点を有する。そのため、毒性が低くしかも硬化性に優れるビニルエーテル化合物がカチオン重合用硬化剤として注目されるようになり、いくつかのビニルエーテル化合物が提案されている（例えば、特許文献1）。しかし、いまだ種類が少なく価格的にも高価であるため、十分ニーズに対応できていないのが現状である。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-33711号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、カチオン重合用硬化剤等として有用な新規な芳香族

系ビニルエーテル化合物を提供することにある。

【0005】

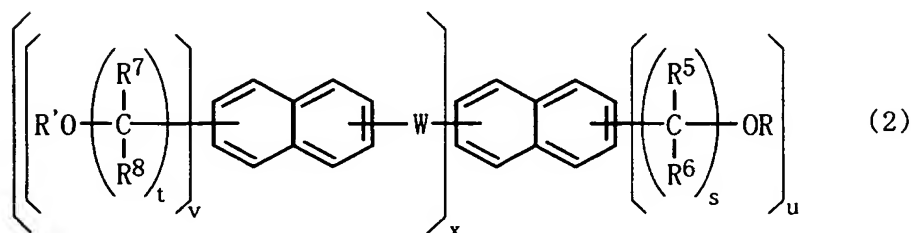
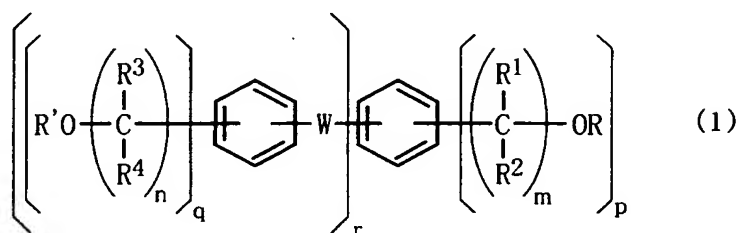
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、カルボン酸ビニルエステル化合物とフェノール類又は芳香族アルコールとを特定の触媒の存在下で反応させることにより、新規な芳香族系ビニルエーテル化合物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

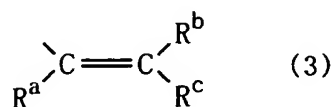
すなわち、本発明は、下記式（1）又は（2）

【化3】



〔式中、R、R' は、同一又は異なって、水素原子又は下記式（3）

【化4】



（式中、R^a、R^b、R^cは、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す）

で表される基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は

異なって、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。Wは単結合又は連結基を示す。mは0～4の整数、nは0～4の整数、pは1～6の整数、qは1～5の整数、rは0又は1、sは0～4の整数、tは0～4の整数、uは1～8の整数、vは1～7の整数、xは0又は1を示す。式中に示されるm個の基、n個の基、p個の基、q個の基、s個の基、t個の基、u個の基、v個の基は、複数個の場合、それぞれ、同一であっても異なってもよい。式(2)に示されているナフタレン環の置換基は、ナフタレン環(橋頭部位を除く)を構成する8個の炭素原子の何れに結合していてもよい。式中に示されるベンゼン環、ナフタレン環は、式中に示されている置換基以外の置換基を有していてもよい。但し、式(1)においてp個のRのうち少なくとも1つは式(3)で表される基であり、式(2)においてu個のRのうち少なくとも1つは式(3)で表される基である。また、式(1)において、 $r=0$ で且つ $m=0$ の場合は、pは3～6の整数であり； $r=0$ 、 $m=1$ で且つ $p=1$ の場合は、 R^1 及び R^2 は何れも置換若しくは非置換の炭化水素基であり、Rにおける式(3)中の R^a は炭素数1～4のアルキル基であり； $r=0$ 、 $m=1$ で且つ $p=2$ の場合は、 R^1 、 R^2 、及びRにおける式(3)中の R^a のすべてが同時に水素原子であることはなく； $r=1$ で且つ $m=n=0$ の場合は、p及びqは2～5の整数である。式(2)において、 $x=0$ で且つ $s=0$ の場合は、uは2～8の整数である]

で表される芳香族系ビニルエーテル化合物を提供する。

【0007】

前記芳香族系ビニルエーテル化合物には、(A)式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=0$ 、 $p=3\sim6$ である化合物、(B)式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=1$ であり、 R^1 及び R^2 が、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基、3～6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であり、Rにおける式(3)中の R^a が炭素数1～4のアルキル基である化合物、(C)式(1)で表される化合物であって、 $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=2$ であり、且つ(i)それぞれ2個の R^1 及び R^2 のうち少なくとも1つが、炭素数1～4のアルキル基、3～6員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基であるか、又は(ii)2個のRにおける式(3)中の

少なくとも 1 つの R^a が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である化合物、(D) 式 (1) で表される化合物であって、(i) $r = 0$ 、 $m = 1$ 、 $p = 3 \sim 6$ 、(ii) $r = 0$ 、 $m = 2 \sim 4$ 、又は (iii) $r = 1$ であり、且つ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が、同一又は異なって、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、3 ～ 6 員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である化合物、(E) 式 (2) で表される化合物であって、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 が、同一又は異なって、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、3 ～ 6 員のシクロアルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である化合物などが含まれる。

【0008】

なお、本明細書におけるビニルエーテル化合物、カルボン酸ビニルエステル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、遷移元素とは、周期表 IIIA 族元素、IVA 族元素、VA 族元素、VIA 族元素、VIIA 族元素、VIII 族元素及び IB 族元素を意味する。

【0009】

【発明の実施の形態】

〔芳香族系ビニルエーテル化合物〕

前記式 (1) 及び (2) における R 、 R' は、同一又は異なって、水素原子又は前記式 (3) で表される置換又は非置換のビニル基を示す。式 (3) で表される基における R^a 、 R^b 、 R^c は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル基などが挙げられる。 R^a 、 R^b 、 R^c として、特に好ましくは、水素原子又はメチル基である。

【0010】

式 (1) 及び (2) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが複数個結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基（例えば、炭素数 1 ～ 6 程度の

アルキル基など) ; ビニル、アリル基などのアルケニル基 (例えば、炭素数 2 ~ 6 程度のアルケニル基など) ; プロピニル基などのアルキニル基 (例えば、炭素数 2 ~ 6 程度のアルキニル基など) が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などの 3 ~ 15 員程度の単環又は多環の脂環式炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などの炭素数 6 ~ 20 程度の単環又は多環の芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基等が複数個結合した基として、例えば、ベンジル、2-フェニルエチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

【0011】

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基 (例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など) 、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基 (アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など) 、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などを有していてもよい。前記ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などは有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。

【0012】

R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。このような環として、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などの 3 ~ 8 員程度のシクロアルカン環などが挙げられる。

【0013】

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸としては、水素原子；メチル、エチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；3 ~ 6 員のシクロアルキル基；置換若しくは非置換のフェニル基などが好ましく、特に、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0014】

式(1)及び(2)におけるWは単結合又は連結基を示す。連結基としては、2価の基であればよく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子(エーテル結合)、イオウ原子(チオエーテル結合)、置換基を有していてもよい-NH-基、カルボニル基、チオカルボニル基、エステル結合(-COO-)、アミド結合(-CONH-)、これらが複数個結合した2価の基などが挙げられる。前記アルキレン基には、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ジメチルメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基などの炭素数1~6程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が含まれる。Wとしては、単結合、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、アリーレン基、酸素原子、イオウ原子、カルボニル基、チオカルボニル基などが特に好ましい。

【0015】

式(1)及び(2)において、mは0~4の整数、nは0~4の整数、pは1~6の整数、qは1~5の整数、rは0又は1、sは0~4の整数、tは0~4の整数、uは1~8の整数、vは1~7の整数、xは0又は1を示す。式中に示されるm個の基、n個の基、p個の基、q個の基、s個の基、t個の基、u個の基、v個の基は、複数個の場合、それぞれ、同一であってもよく異なっている。m、n、s、tとしては0~2の整数(特に0又は1)が好ましく、p、q、u、vとしては1~3の整数が好ましい。

【0016】

式(2)に示されているナフタレン環の置換基は、ナフタレン環(橋頭部位を除く)を構成する8個の炭素原子の何れに結合していてもよい。すなわち、式(2)に示されている置換基は、ナフタレン環の2つの環のうち一方のみに結合していてもよく、異なる環に結合していてもよい。

【0017】

式(1)、(2)中に示されるベンゼン環、ナフタレン環は、式(1)、(2)中に示されている置換基以外の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリル

基などの炭素数 2～4 のアルケニル基等)、ハロアルキル基(例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル基などの炭素数 1～3 のハロアルキル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、アシル基(アセチル基などの炭素数 1～6 程度のアシル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基などの炭素数 1～6 程度のアシルオキシ基等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ基などの炭素数 1～6 程度のアシルオキシ基等)、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、置換又は無置換アミノ基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アシル基などが挙げられる。ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、アミノ基、カルボキシル基などは有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。これらの置換基のなかでも、アルキル基、アルケニル基、アリール基などの炭化水素基が好ましく、特に、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基、フェニル基が好ましい。なお、ナフタレン環に結合している置換基が複数個ある場合、これらの置換基が結合してナフタレン環を構成する炭素原子と共に環を形成することはない。ベンゼン環に結合している置換基が複数個ある場合、これらの置換基は、結合してベンゼン環を構成する炭素原子と共に脂環式環を形成していてもよい。

【0018】

本発明の芳香族系ビニルエーテル化合物は少なくとも 1 つの置換又は無置換ビニル基を有している。すなわち、式 (1) において p 個の R のうち少なくとも 1 つ (1 つ、2 つ又は 3 以上) は式 (3) で表される基であり、式 (2) において u 個の R のうち少なくとも 1 つ (1 つ、2 つ又は 3 以上) は式 (3) で表される基である。式 (1) において、 r が 1 の場合、 q 個の R' のすべてが水素原子であってもよく、 q 個の R' のうち少なくとも 1 つ (1 つ、2 つ又は 3 以上) が式 (3) で表される基であってもよい。また、式 (2) において、 x が 1 の場合、 v 個の R' のすべてが水素原子であってもよく、 v 個の R' のうち少なくとも 1 つ (1 つ、2 つ又は 3 以上) が式 (3) で表される基であってもよい。

【0019】

式 (1) において、 $r = 0$ で且つ $m = 0$ の場合は、 p は 3～6 の整数であり； $r = 0$ 、 $m = 1$ で且つ $p = 1$ の場合は、 R^1 及び R^2 は何れも置換若しくは非置換

の炭化水素基であり、Rにおける式(3)中の R^a は炭素数1～4のアルキル基であり； $r=0$ 、 $m=1$ で且つ $p=2$ の場合は、 R^1 、 R^2 、及びRにおける式(3)中の R^a のすべてが同時に水素原子であることはなく； $r=1$ で且つ $m=n=0$ の場合は、 p 及び q は2～5の整数である。式(2)において、 $x=0$ で且つ $s=0$ の場合は、 u は2～8の整数である。

【0020】

式(1)又は(2)で表される芳香族系ビニルエーテル化合物のなかでも、前記(A)～(E)の化合物が好ましい。

【0021】

前記式(1)で表される代表的な化合物として下記の化合物が例示される。

(a) $r=0$ 、 $m=0$ 、 $p=3\sim6$ の整数である化合物：1, 3-ジヒドロキシ-5-ビニルオキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス(ビニルオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ビニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-5-イソプロペニルオキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス(イソプロペニルオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(イソプロペニルオキシ)ベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-5-(1-プロペニル)オキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス[(1-プロペニル)オキシ]ベンゼン、1, 3, 5-トリス[(1-プロペニル)オキシ]ベンゼンなど

(b) $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=1$ である化合物：[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]ベンゼン、1-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]-4-メトキシベンゼン、1-カルボキシ-4-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]ベンゼン、1-アセトキシ-4-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]ベンゼン、1-アセチル-4-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]ベンゼン、1-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]-4-メチルベンゼン、1-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]-3-メチルベンゼン、1-[1-(イソプロペニルオキシ)-1-メチルエチル]-2-メチルベンゼンなど

(c) $r=0$ 、 $m=1$ 、 $p=2\sim6$ である化合物：1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1,

3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-3-(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシエチル)-3-(1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシエチル)-4-(1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルプロピル)-3-(1-メチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルプロピル)-4-(1-メチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1-(1-エチル-1-ヒドロキシプロピル)-3-(1-エチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-エチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1-(1-エチル-1-ヒドロキシプロピル)-4-(1-エチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-エチル-1-ビニルオキシプロピル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-フェニルエチル)-3-(1-フェニル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-フェニル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1-(1-ヒドロキシ-1-フェニルエチル)-4-(1-フェニル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-フェニル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-5-ビニルオキシメチルベンゼン、1-ヒドロキシメチル-3, 5-ビス(ビニルオキシメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ビニルオキシメチル)ベンゼンなど

(d) $r=0$ 、 $m=2\sim 4$ の整数である化合物：2-(ビニルオキシ)エチルベンゼン、2-(イソプロペニルオキシ)エチルベンゼンなど

(e) $r=1$ 、 $m=n=0$ である化合物: 3, 3', 5, 5' -テトラキス (ビニルオキシ) ビフェニル、ビス [3, 5-ビス (ビニルオキシ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ビニルオキシ) フェニル] プロパン、3, 3', 5, 5' -テトラキス (イソプロペニルオキシ) ビフェニル、ビス [3, 5-ビス (イソプロペニルオキシ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [3, 5-ビス (イソプロペニルオキシ) フェニル] プロパンなど

(f) $r=1$ で且つ m 及び n が1~4の整数である化合物: 4, 4' -ビス (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ビフェニル、ビス [4- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) フェニル] プロパン、4, 4' -ビス (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ビフェニル、ビス [4- (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) フェニル] プロパン、ビス [4- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) フェニル] エーテル、ビス [4- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) フェニル] ケトンなど

【0022】

前記式 (2) で表される代表的な化合物として下記の化合物が例示される。

(g) $x=0$ で且つ $s=0$ である化合物: 1-ヒドロキシ-5-ビニルオキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-イソプロペニルオキシナフタレン、1, 5-ビス (ビニルオキシ) ナフタレン、1, 5-ビス (イソプロペニルオキシ) ナフタレンなど

(h) $x=0$ で且つ s が1~4の整数である化合物: 1- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ナフタレン、1- (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ナフタレン、1-ヒドロキシメチル-5-ビニルオキシメチルナフタレン、1, 5-ビス (ビニルオキシメチル) ナフタレン、1-ヒドロキシメチル-5-イソプロペニルオキシメチルナフタレン、1, 5-ビス (イソプロペニルオキシメチル) ナフタレン、1- (1-ヒドロキシ-1-メチルエチル) -5- (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ナフタレン、1, 5-ビス (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ナフタレン、1- (1-ヒドロキシ-1-メチルエ

チル) - 5 - (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ナフタレン、1, 5-ビス (1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ナフタレンなど

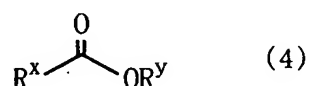
(i) $x = 1$ である化合物: 2-ヒドロキシ-2'-ビニルオキシ-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス (ビニルオキシ) -1, 1'-ビナフタレン、2-ヒドロキシ-2'-イソプロペニルオキシ-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス (イソプロペニルオキシ) -1, 1'-ビナフタレンなど

【0023】

[芳香族系ビニルエーテル化合物の製造]

前記式 (1) で表される芳香族系ビニルエーテル化合物は、遷移元素化合物 (遷移元素の単体を含む) の存在下、下記式 (4)

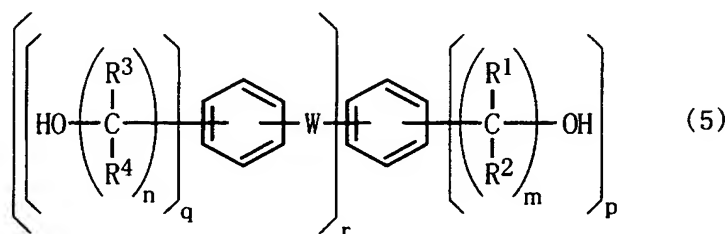
【化5】



(式中、 R^x は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^y は前記式 (3) で表される基を示す)

で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物と、下記式 (5)

【化6】



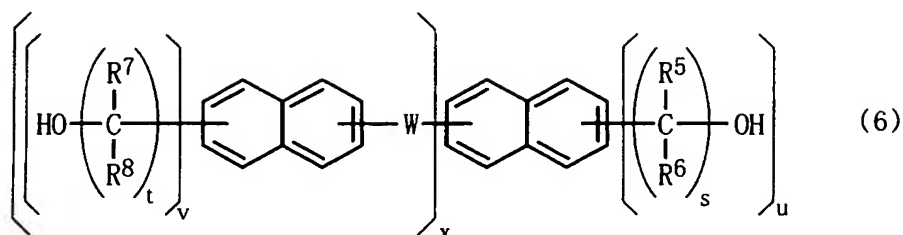
(式中の各記号は前記と同意義である)

で表されるヒドロキシ化合物 (フェノール類又は芳香族アルコール) とを反応させることにより得ることができる。

【0024】

また、前記式 (2) で表される芳香族系ビニルエーテル化合物は、同様に、遷移元素化合物 (遷移元素の単体を含む) の存在下、前記式 (4) で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物と、下記式 (6)

【化7】



(式中の各記号は前記と同意義である)

で表されるヒドロキシ化合物（フェノール類又は芳香族アルコール）とを反応させることにより得ることができる。

【0025】

上記方法において、遷移元素化合物は単独で又は2以上を組み合わせて使用できる。遷移元素には、ランタン、セリウムなどのIIIA族元素（特にランタノイド元素）；チタン、ジルコニウムなどのIVA族元素；バナジウムなどのVA族元素；クロム、モリブデン、タングステンなどのVIA族元素；マンガンなどのVIIA族元素；鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などのVIII族元素；銅、銀などのIB族元素が含まれる。これらの中でもVIII族元素が好ましく、特に白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金）、とりわけイリジウムが好ましい。

【0026】

遷移元素化合物としては、例えば、遷移元素の単体（金属）、酸化物、硫化物、水酸化物、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、硫酸塩、遷移元素を含むオキソ酸又はその塩、無機錯体などの無機化合物；シアン化物、有機酸塩（酢酸塩など）、有機錯体などの有機化合物が挙げられる。これらのなかでも特に有機錯体が好ましい。錯体の配位子には公知の配位子が含まれる。遷移元素化合物における遷移元素の価数は0～6程度、好ましくは0～3価であり、特にイリジウム化合物などの場合には1価又は3価が好ましい。

【0027】

遷移元素化合物の代表的な例をイリジウムを例にとって示すと、例えば、金属

イリジウム、酸化イリジウム、硫化イリジウム、水酸化イリジウム、フッ化イリジウム、塩化イリジウム、臭化イリジウム、ヨウ化イリジウム、硫酸イリジウム、イリジウム酸又はその塩（例えば、イリジウム酸カリウムなど）、無機イリジウム錯体〔例えば、ヘキサアンミンイリジウム（III）塩、クロロペンタアンミンイリジウム（III）塩等〕などの無機化合物；シアン化イリジウム、有機イリジウム錯体〔例えば、トリス（アセチルアセトナト）イリジウム、ドデカカルボニル四イリジウム（0）、クロロトリカルボニルイリジウム（I）、ジ- μ -クロロテトラキス（シクロオクテン）二イリジウム（I）、ジ- μ -クロロテトラキス（エチレン）二イリジウム（I）、ジ- μ -クロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）二イリジウム（I）、ジ- μ -クロロジクロロビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）二イリジウム（III）、トリクロロトリス（トリエチルホスフィン）イリジウム（III）、ペンタヒドリドビス（トリメチルホスフィン）イリジウム（V）、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム（I）、クロロカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム（I）、クロロエチレンビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム（I）、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジカルボニルイリジウム（I）、ビス {1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン} イリジウム（I）塩化物、ペンタメチルシクロペンタジエニルビス（エチレン）イリジウム（I）、カルボニルメチルビス（トリフェニルホスフィン）イリジウム（I）、（1, 5-シクロオクタジエン）（ジホスフィン）イリジウム（I）ハロゲン化物、1, 5-シクロオクタジエン（1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）イリジウム（I）ヘキサフルオロリン酸塩、（1, 5-シクロオクタジエン）ビス（トリアルキルホスフィン）イリジウム（I）ハロゲン化物、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）イリジウムテトラフルオロボレート、（1, 5-シクロオクタジエン）（アセトニトリル）イリジウムテトラフルオロボレート等〕などの有機化合物が挙げられる。

【0028】

遷移元素化合物は、そのまま又は担体に担持した形態で利用できる。前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーア

ルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシアなどの無機の金属酸化物や活性炭などが挙げられる。担体担持型触媒において、遷移元素化合物の担持量は、担体に対して、例えば 0.1～50 重量%、好ましくは 1～20 重量%程度である。触媒の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、沈殿法、イオン交換法などにより行うことができる。

【0029】

遷移元素化合物の使用量は、反応成分として用いるヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば 0.0001～1 モル、好ましくは 0.001～0.3 モル、さらに好ましくは 0.005～0.1 モル程度である。

【0030】

式 (4) 中、 R^X は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^Y は前記式 (3) で表される基を示す。 R^X における炭化水素基として、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ヘキシル基などのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基などが挙げられる。 R^X としては、メチル基などの炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基などが好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0031】

式 (4) で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物の代表的な化合物として、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル、酢酸 (1-プロペニル)、酢酸 (1-メチル-1-プロペニル)、酢酸 (1,2-ジメチル-1-プロペニル) などが例示される。

【0032】

式 (5) 及び (6) で表されるヒドロキシ化合物としては、目的とする式 (1) 又は (2) で表される芳香族系ビニルエーテル化合物に対応するヒドロキシ化合物を使用できる。式 (5) 及び (6) で表されるヒドロキシ化合物は公知の方法で製造でき、また市販品を用いることもできる。

【0033】

式 (4) で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物と式 (5) 又は (6) で表されるヒドロキシ化合物との反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。

前記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0034】

式（4）で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物の使用量は、式（5）又は（6）で表されるヒドロキシ化合物の反応に付すべきヒドロキシル基1当量に対して、例えば0.8～20当量、好ましくは1～15当量、さらに好ましくは1.5～10当量程度である。式（4）で表されるカルボン酸ビニルエステル化合物を大過剰量用いてもよい。

【0035】

反応系に塩基を存在させることにより一般に反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有機塩基が含まれる。無機塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。

【0036】

有機塩基としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウムなどのアルカリ金属有機酸塩（特に、アルカリ金属酢酸塩）；酢酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属有機酸塩；リチウムメトキシド、ナトリウ

ムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド（式（５）又は（６）で表されるヒドロキシ化合物に対応するアルカリ金属アルコキシドなど）；ナトリウムフェノキシドなどのアルカリ金属フェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジンなどのアミン類（第３級アミンなど）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが挙げられる。上記の塩基の中でもナトリウムを含む塩基が好ましい。

【0037】

塩基の使用量は、式（５）又は（６）で表されるヒドロキシ化合物１モルに対して、例えば0.001～3モル、好ましくは0.005～2モル程度である。

【0038】

反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分や触媒の種類などに応じて適宜選択でき、例えば、20～200℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは70～120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、減圧又は加圧下で行ってもよい。反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行うこともできる。

【0039】

上記方法では、反応により、式（５）又は（６）で表されるヒドロキシ化合物の１又は２以上のヒドロキシル基がビニルエーテル化され、対応する式（１）又は（２）で表される芳香族系ビニルエーテル化合物が生成する。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0040】

本発明の芳香族系ビニルエーテル化合物は、カチオン重合用又は共重合用モノマー（カチオン重合用硬化剤）、その他のポリマーの原料、医薬品や農薬等の精密化学品の原料などとして使用できる。特に、ビニル基を複数個有する芳香族系

ビニルエーテル化合物は、高い耐溶剤性を付与できるため、架橋性樹脂の原料モノマーとして好適である。

【0041】

【発明の効果】

本発明によれば、カチオン重合用硬化剤等として有用な新規な芳香族系ビニルエーテル化合物が提供される。

【0042】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。反応生成物の同定はGC-MS及び¹H-NMRにより行った。

【0043】

実施例 1

ジ-μ-クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [Ir(cod)Cl]₂ (67 mg、0.1 mmol) と炭酸ナトリウム (640 mg、6 mmol) のトルエン (5 ml) 混合液に、α, α, α', α'-テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール (5 mmol) 及び酢酸ビニル (2.15 g、25 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、α, α, α', α'-テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノールの転化率は95%であり、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼンが収率11%、1, 4-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼンが収率62%で生成していた。

[1, 4-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ベンゼンのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.65(12H, s), 4.0-4.1(2H, dd), 4.1-4.2(2H, dd), 6.4-6.5(2H, dd), 7.1(4H, s)

MS m/e: 246, 231, 203(40), 160(100), 145, 91

[1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-(1-メチル-1-ビニ

ルオキシエチル) ベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 220, 205, 177(100), 162, 91

【0044】

実施例 2

ジ- μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (67mg、0.1mmol) と炭酸ナトリウム (640mg、6mmol) のトルエン (5ml) 混合液に、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 3-ベンゼンジメタノール (5mmol) 及び酢酸ビニル (2.15g、25mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 3-ベンゼンジメタノールの転化率は98%であり、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ベンゼンが収率8%、1, 3-ビス (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ベンゼンが収率70%で生成していた。

[1, 3-ビス (1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 246, 231, 203(40), 160(100), 145, 91

[1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル) ベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 220, 205, 177(100), 162, 91

【0045】

実施例 3

ジ- μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (67mg、0.1mmol) と炭酸ナトリウム (640mg、6mmol) のトルエン (5ml) 混合液に、2-フェニル-2-プロパノール (5mmol) 及び酢酸イソプロペニル (25mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、2-フェニル-2-プロパノールの転化率は90%であり、(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ベンゼンが収率78%で生成

していた。

[(1-イソプロペニルオキシ-1-メチルエチル) ベンゼンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.6(6H, s), 1.7(3H, s), 3.7-3.8(1H, d), 3.8-3.9(1H, d), 7.1-7.3(5H, m)

MS m/e: 176, 161, 119(90), 91(100), 77

【0046】

実施例 4

ジー μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (67 mg、0.1 mmol) と炭酸ナトリウム (640 mg、6 mmol) のトルエン (5 ml) 混合液に、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン (5 mmol) 及び酢酸ビニル (2.15 g、25 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンの転化率は29%であり、1, 3-ジヒドロキシ-5-ビニルオキシベンゼンが収率5%、1-ヒドロキシ-3, 5-ビス (ビニルオキシ) ベンゼンが収率4%、1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) ベンゼンが収率18%で生成していた。

[1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) ベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 204(100), 175, 146, 117

[1-ヒドロキシ-3, 5-ビス (ビニルオキシ) ベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 178, 177(100), 148

[1, 3-ジヒドロキシ-5-ビニルオキシベンゼンのスペクトルデータ]

MS m/e: 152, 151, 122

【0047】

実施例 5

ジー μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (67 mg、0.1 mmol) と炭酸ナトリウム (640 mg、6 mmol) のトルエン (5 ml) 混合液に、1, 5-ジヒドロキシナフ

タレン (5 mmol) 及び酢酸ビニル (2.15 g、25 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1,5-ジヒドロキシナフタレンの転化率は30%であり、1-ヒドロキシ-5-ビニルオキシナフタレンが収率15%、1,5-ビス(ビニルオキシ)ナフタレンが収率13%で生成していた。

[1,5-ビス(ビニルオキシ)ナフタレンのスペクトルデータ]

MS m/e: 212(100), 183, 154, 151

[1-ヒドロキシ-5-ビニルオキシナフタレンのスペクトルデータ]

MS m/e: 186, 185(100), 156, 153

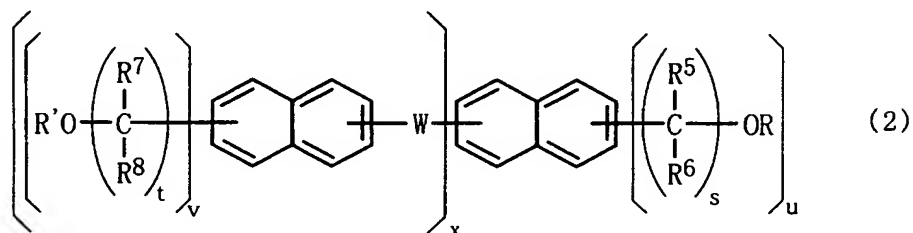
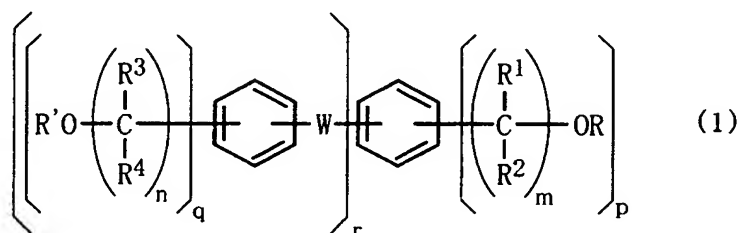
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン重合用硬化剤等として有用な新規な芳香族系ビニルエーテル化合物を得る。

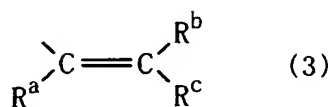
【解決手段】 本発明の芳香族系ビニルエーテル化合物は、下記式（１）又は（２）

【化１】



〔式中、R、R' は水素原子又は下記式（３）

【化２】



（式中、R^a、R^b、R^cは水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す）で表される基を示す。R¹～R⁸は、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。Wは単結合又は連結基を示す。mは０～４の整数、nは０～４の整数、pは１～６の整数、qは１～５の整数、rは０又は１、sは０～４の整数、tは０～４の整数、uは１～８の整数、vは１～７の整数、xは０又は１を示す。但し、式（１）においてp個のRのうち少なくとも１つは式（３）で表される



基であり、式（2）において u 個の R のうち少なくとも 1 つは式（3）で表される基である。 r 、 m 等の値により p の値等は特定のものに規定される] で表される。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 1 1 6 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社